

(12)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09174781 A**(43) Date of publication of application: **08 . 07 . 97**

(51) Int. Cl.

B32B 27/36
B29C 43/18
B29C 43/20
B32B 27/30
// B29K 67:00
B29K105:20
B29L 9:00

(21) Application number: **07353222**(22) Date of filing: **27 . 12 . 95**(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**(72) Inventor: **NAGASE TOSHIO**
TSUKAMOTO ATSUSHI

(54) **UNSATURATED POLYESTER
 RESIN-THERMOPLASTIC RESIN LAMINATE AND
 MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an unsaturated polyester resin-thermoplastic resin laminate which is obtained by laminating a sheet molding compound on a thermoplastic resin sheet being excellent in a beautiful appearance and by subjecting them to compression molding under a low pressure and which can be made a large-sized molded article having high design

properties, being light in weight and having a high strength.

SOLUTION: A sheet molding compound containing unsaturated polyester resin (A), a liquid polymerizable monomer (B), a fibrous reinforcing material (C), a thickening agent constituted of thermoplastic resin powder (D) and a catalyst for curing (E) is laminated on a thermoplastic resin sheet and subjected to heat and pressure under the conditions of 40-160°C and 0.1-10kg/cm² (gage pressure).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(12)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-174781

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36	1 0 1		B 3 2 B 27/36	1 0 1
B 2 9 C 43/18		7365-4F	B 2 9 C 43/18	
43/20		7365-4F	43/20	
B 3 2 B 27/30			B 3 2 B 27/30	A
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-353222

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 永瀬 敏夫

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 塚本 淳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 美観に優れた熱可塑性樹脂シートにシートモールディングコンパウンドを積層し、低圧で圧縮成形することにより得られる、意匠性が高く、軽量で、高強度の大型成形品とすることができる、不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体を提供する。

【解決手段】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤及び(E) 硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートに積層し、40~160℃、0.1~10kg/cm² (ゲージ圧) で加熱加圧してなる不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤及び(E) 硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートに積層し、加熱加圧して硬化せしめて接着してなる不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体

【請求項2】 (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤及び(E) 硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートに積層し、40~160℃、0.1~10kg/cm² (ゲージ圧) で加熱加圧して硬化せしめることを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体に関する。さらに詳しくは、本発明は、意匠性が高く、軽量で、大型成形品とすることができる、シートモールディングコンパウンドと熱可塑性樹脂シートから積層成形されてなる不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂は、射出成形、押出成形、圧縮成形、真空成形などの成形方法により、大型で意匠性の高い成形品を、短時間で容易に成形することができる。しかし、大型の熱可塑性樹脂成形品は、自重による変形を防ぐことは勿論、外力に抗する強度を有するためには、相応の厚さが必要となる。このため、十分な強度を付与するためには、過大な重量の成形品となり、多量の材料を必要とする上に、取り扱いや後加工などに不便をもたらす結果となる。一方、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂は、強度と弾性率が大きいので薄肉で大型の成形品を製造することが可能であるが、ガラス繊維を含有するために化粧材としての意匠性に劣る成形品となる。シートモールディングコンパウンドは、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂の中では表面平滑性の良好な材料ではあるが、熱可塑性樹脂のように美観に優れた意匠性を付与することは困難である。そこで、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂成形品の表面に美観と保護作用を与えるために、通常ゲルコートが施される。ゲルコートは、強化用繊維を含まない不飽和ポリエステル樹脂に隠蔽性の高い顔料を配合した化粧用液状材料を、成形前の型表面に厚さ0.3~0.7mmに直接塗工して硬化し着色樹脂層を形成したのち、その上にガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂を重ねて硬化するものである。しかし、ゲルコートによっても柄模様をはじめとする高い意匠性を付与することはなお困難であり、成形加工前にゲルコートを塗付硬化する工程の増加とゲルコ

ート硬化時間の付加という生産上の問題点があり、さらに、ゲルコートには、色分かれ、プリスター、ピンホールが発生しやすいという技術上の問題も残されている。また、他の手法として熱可塑性樹脂シートにガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂層を積層して、熱可塑性樹脂シート的美観とガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂成形品の強度を兼ね備える材料が考えられる。ところで、従来のシートモールディングコンパウンドやバルクモールディングコンパウンドは、通常は成形温度100~170℃、成形圧力50~150kg/cm²で成形される。熱可塑性樹脂シートはこのような高温・高圧には品質や形状の保持の上で耐えられないため、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンド又はバルクモールディングコンパウンドとの積層体を製造することは困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、意匠性が高く、軽量で、大型成形品とすることができる、不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、増粘剤として熱可塑性樹脂粉末を配合した不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートと積層して低温・低圧成形することにより、熱可塑性樹脂シートとシートモールディングコンパウンドを積層成形することが可能となることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤及び(E) 硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートに積層し、加熱加圧して硬化せしめて接着してなる不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、及び、

(2) (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤及び(E) 硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートに積層し、40~160℃、0.1~10kg/cm² (ゲージ圧) で加熱加圧して硬化せしめることを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体の製造方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、

(3) (A) 不飽和ポリエステル樹脂、(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤及び(E) 硬化用触媒を含有してなるシートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートに積層し、40~160℃、0.1~10kg/cm² (ゲ

ージ圧) で加熱加圧して硬化せしめて接着してなる不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、

(4) (A) 不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、(B) 液状重合性単量体 30~120 重量部、

(C) 繊維強化材 20~80 重量部、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤 20~120 重量部及び (E) 硬化用触媒 0.5~7 重量部を含有してなるシートモールディングコンパウンドを、熱可塑性樹脂シートに積層し、加熱加圧してなる不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、

(5) 液状重合性単量体がスチレンであり、熱可塑性樹脂粉末がスチレンを吸収膨潤するものである第(1)項、第(3)項又は第(4)項記載の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、

(6) 熱可塑性樹脂粉末が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種の単量体単位を 50 重量%以上含有する樹脂粉末である第(1)項、第(3)項、第(4)項又は第(5)項記載の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、

(7) 熱可塑性樹脂粉末が、(a) ガラス転移温度が -30℃ 以下のアクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステル系重合体及び/又はジエン系重合体からなるコア部と、(b) アクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステル系単量体と遊離カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和カルボン酸単量体とのガラス転移温度が 70℃ 以上の共重合体よりなるシェル層で構成されるコア/シェル型共重合体粒子に、金属カチオンを付加してイオン架橋させた共重合体樹脂粉末である第(1)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項又は第(6)項記載の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、

(8) 繊維強化材が、ガラス繊維である第(1)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項又は第(7)項記載の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、

(9) 硬化用触媒の半減期が、60~80℃ において 2 時間以下である第(1)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項、第(6)項、第(7)項又は第(8)項記載の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、及び、

(10) 加熱成形を、成形温度 40~100℃、成形圧力 0.1~10 kg/cm² (ゲージ圧) で行う第(9)項記載の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、(A) 不飽和ポリエステル樹脂、

(B) 液状重合性単量体、(C) 繊維強化材、(D) 熱可塑性樹脂粉末からなる増粘剤及び (E) 硬化用触媒を含有する。本発明において、これらの各成分の好ましい配合比は、(A) 不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、(B) 液状重合性単量体 30~120 重量部、

(C) 繊維強化材 20~80 重量部、(D) 熱可塑性樹脂粉末 20~120 重量部及び (E) 硬化用触媒 0.5~7 重量部である。本発明において、(A) 成分として用いられる不飽和ポリエステル樹脂には特に制限はなく、従来一般の不飽和ポリエステル樹脂成形品に慣用される公知の不飽和ポリエステル樹脂を使用することができる。不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和多塩基酸又は場合により飽和多塩基酸を含む不飽和多塩基酸と多価アルコールとから得られるものである。不飽和多塩基酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロロマレイン酸、あるいはこれらのジアルキルエステルなどを挙げることができる。これらの不飽和多塩基酸はそれぞれ単独で用いることができ、2 種以上を組み合わせ用いることができる。また、不飽和多塩基酸の一部を置き換える飽和多塩基酸としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などを挙げることができる。これらの飽和多塩基酸はそれぞれ単独で用いることができ、2 種以上を組み合わせ用いることができる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル、水素化ビスフェノール A、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンなどのジオール類、トリメチロールプロパンなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などを挙げることができる。これらの多価アルコールは、それぞれ単独で用いることができ、2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0006】 従来、増粘剤として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物などを使用する場合には、(A) 成分の不飽和ポリエステル樹脂の数平均分子量は約 2,500 以上である必要があったが、本発明に使用する熱可塑性樹脂粉末を増粘剤とするシートモールディングコンパウンドにおいては、数平均分子量 1,000~2,500 の不飽和ポリエステル樹脂もシートモールディングコンパウンドとすることが可能になったので、使用できる分子量の範囲が広がった。本発明においては、(A) 成分の不飽和ポリエステル樹脂は、必要に応じて、耐薬品性改善などのためにエポキシアクリレート樹脂で、あるいはインサート加工などでの接着性改善などのためにウレタンアクリレート樹脂で一部を置換することができる。このような目的で使用するエポキシアクリレート樹脂とし

10

20

30

40

50

ては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などにアクリル酸やメタクリル酸を付加したものを挙げることができる。また、ウレタンアクリレート樹脂としては、例えば、特公昭55-30527号公報、特公昭60-26132号公報及び特公昭60-26133号公報に開示されたエチレングリコールの両端にトリレンジイソシアネートを付加し、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレートを両末端に付加したものを挙げることができる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドにおいて、不飽和ポリエステル樹脂は、通常(B)成分の液状重合性単量体に溶解した状態で使用する。(B)成分として用いる液状重合性単量体は、不飽和ポリエステル樹脂に対して溶解性を有し、ラジカル重合性を有するものであれば特に制限なく使用することができるが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物及び芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルを特に好適に使用することができる。液状重合性単量体は、成形加工時に(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂と架橋反応を起こす。

【0007】アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げることができ、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどを挙げることができる。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、 α -クロロスチレン、ジクロロスチレン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。芳香族カルボン酸のアリルアルコールエステルとしては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテートなどを挙げることができる。これらの液状重合性単量体の中で、スチレンを特に好適に使用することができる。本発明において、(B)成分の液状重合性単量体は、1種のみで用いることができ、2種以上を組み合わせ用いることもできる。その配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、30~120重量部、好ましくは40~100重量部である。液状重合性単量体の配合量が、不飽和ポリ

エステル樹脂100重量部当たり30重量部未満であると、組成物の粘度が高く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。液状重合性単量体の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり120重量部を超えると、積層体が脆くなる傾向がみられる。

【0008】本発明に用いるシートモールディングコンパウンドには、(C)成分として繊維強化材を含有せしめる。繊維強化材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ポリエステル繊維、フェノール繊維、ポリビニルアルコール繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維など、強化プラスチックの製造に慣用されているものを使用することができる。これらの繊維強化材の形態としては、例えば、チョップドストランド、チョップドストランドマット、ロービング、織物などを挙げることができる。繊維強化材としてガラス繊維をチョップドストランドとして用いるときは、その長さは通常は5~60mmとすることが好ましい。繊維強化材は、長さが短い方が成形の際に成形材料が流動しやすい反面、長さが長い方が積層体の機械的強度が大きくなる。これらの繊維強化材は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり、20~80重量部、好ましくは20~50重量部を含有せしめる。繊維強化材の含有量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり20重量部未満であると、積層体が十分高い強度を有しないおそれがある。繊維強化材の含有量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり80重量部を超えると、繊維強化材の不飽和ポリエステル樹脂組成物による含浸が困難となるおそれがある。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドには、(D)成分として熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として配合する。熱可塑性樹脂粉末としては、(B)成分の液状重合性単量体を吸収して膨潤するものであれば特に制限はないが、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び芳香族ビニル化合物の中から選ばれた少なくとも1種の単量体単位を50重量%以上含有する熱可塑性樹脂粉末を用いることが好ましい。熱可塑性樹脂粉末の原料単量体として用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどを挙げることができ、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレートなどを挙げることができる。これらの単

量体の中で、特にメチルメタクリレートが好適である。また、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン及びこれらの単量体のベンゼン核に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが置換された単量体、例えば、ビニルトルエンやイソブチルスチレンなどを挙げることができる。これらの単量体は1種のみで用いることができ、2種以上を組み合わせて用いることもできる。熱可塑性樹脂粉末中のこれらアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又は芳香族ビニル化合物の単量体単位の含有量が50重量%未満であると、熱可塑性樹脂粉末が十分な増粘効果を示さないおそれがある。

【0009】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末は、上記の単量体と共重合可能な他の単量体単位を含有していてもよく、共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルプロペン酸、クロトン酸、桂皮酸などの不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの不飽和ジカルボン酸類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などを挙げることができる。さらに、熱可塑性樹脂粉末を不飽和ポリエステル樹脂組成物のシートモールディングコンパウンド作製の過程で増粘剤として使用する際の溶解性の調整を行うために、熱可塑性樹脂粉末を構成する重合体を適当に架橋することができる。架橋構造を与えるための共重合成分としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-2-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-3-アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、エチレン基数が1~14のポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、アリルグリシジルエーテル、トリアリルイソシアヌレートなどの単量体を挙げることができる。共重合可能な他の単量体は1種のみで用いることができ、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0010】また、本発明に用いるシートモールディングコンパウンドの経時増粘を抑制する目的で、熱可塑性

樹脂粉末粒子表面の重合体間をイオン架橋することができる。イオン架橋は、カルボキシル基を含有する重合体を表面に有する熱可塑性樹脂粉末粒子に金属カチオンを添加してカルボキシル基間を架橋することにより形成することができる。イオン架橋は、溶媒の熱可塑性樹脂粉末粒子への浸透を抑える作用がある一方で、共有結合による架橋構造とは異なり、高温では分子運動量の増大により解離するので成形加工時は何らの架橋も存在しない重合体の挙動をとる。(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、シートモールディングコンパウンドにおいて増粘剤としての効果を発揮するものであり、(B)成分である液状重合性単量体との混合により液状重合性単量体を吸収膨潤して、シートモールディングコンパウンドを、所定の温度内で制御された良好な加工粘度を呈するようにするものである。そのために前述の好適な組成の選択に加えて、適正な粒子径と粒子表面状態を有することが好ましい。粒子径については、平均単一粒子径が0.2~40 μm であることが好ましく、0.5~15 μm であることがより好ましい。平均単一粒子径が0.2 μm 未満であると、微細すぎて液状重合性単量体の室温での吸収速度が速く、粘度が高くなりすぎて繊維強化材の混合、含浸などが困難になるおそれがある。平均単一粒子径が40 μm を超えると、液状重合性単量体の室温での吸収速度が小さくなり、疑似硬化が遅くシートモールディングコンパウンドを作製しにくくなるおそれがある。ここで、疑似硬化とは、液状成分を吸収し膨潤して、ゲル状になる性質をいう。しかし、繊維強化材を不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり30重量部以上配合する場合には、低粘度の配合物として繊維強化材などを均一に配合するために、熱可塑性樹脂粉末は平均単一粒子径1~40 μm であることが好ましいが、繊維強化材を混合した後はシートモールディングコンパウンドに適した粘度への上昇を現出するため、0.2~5 μm 程度の小さな粒子径の熱可塑性樹脂粉末を、より大きな粒子径の、例えば、約50 μm の粒子径の熱可塑性樹脂粉末と併用し、それらの平均の粒子径が1~40 μm となるようにすることがより好ましい。また、熱可塑性樹脂粉末の形状は球形であることが好ましい。不規則形状のものは配合すると粘度が高くなるので、少量しか添加できず、少量では粘着性があって疑似硬化現象を呈さないもので、シートモールディングコンパウンドを作製しにくい。粒子の表面状態としては多孔質でなく平滑なものが、同様に粘度管理の点から好ましい。

【0011】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末が備えるべき液状重合性単量体の吸収膨潤性の度合は、シートモールディングコンパウンドが特定の粘度及び貯蔵安定性を呈する程度が好ましい。すなわち、本発明においては、(A)成分、(B)成分、(D)成分及び(E)成分からなる不飽和ポリエステル樹脂組成物の調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1.00

0~50,000Pa・sで、かつ調製後30℃で30日間経過した時点での粘度(25℃で測定)が、調製後40℃で24時間経過した時点での粘度の5倍以下であることが好ましい。該不飽和ポリエステル樹脂組成物調製後40℃で24時間経過した時点での粘度(25℃で測定)が1,000Pa・s未満であっても、50,000Pa・sを超えても、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。また、調製後30℃で30日間経過した時点での粘度が、調製後40℃で24時間経過した時点での粘度の5倍を超えると、シート

10
20
30
40
50

モールディングコンパウンドの保存安定性が低下し、柔軟性が低下して、取り扱いや成形が困難となるおそれがある。なお、粘度を測定する際は、25℃の恒温に1時間置いて状態調節を行ったのち、25℃、相対湿度60%の環境で粘度測定を行う。本発明において、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、重量平均重合度が1,000~150,000であることが好ましい。重量平均重合度が1,000未満であっても、150,000を超えても、適当な粘度挙動を有するシートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末が、架橋性単量体を添加して重合したものである場合には、架橋度が高すぎるとシートモールディングコンパウンド形成の時間が長びくおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の架橋度としては、熱可塑性樹脂粉末を溶剤に溶解した際の不溶解のゲル成分が50重量%以下となる程度であることが好ましい。このような熱可塑性樹脂粉末の製造方法については特に制限はなく、従来ポリ塩化ビニルやポリメチルメタクリレートなどの微細樹脂粉末の製造に用いられている方法、例えば、微細懸濁重合法、乳化重合法、播種乳化重合法、懸濁重合法などを採用することができるが、これらの方法の中で、特に粒子径が極微細とならずにかつ球形のものが得られる重合法が好適である。例えば、微細懸濁重合法として、ラジカル重合開始剤として油性開始剤を用い、重合開始前に単量体油滴の粒径を均質化処理によって予め液滴径を調節し、均質分散重合させる方法などが好適である。

【0012】(D)成分である熱可塑性樹脂粉末は、前記の組成の重合体をシェル層に有するコア/シェル型の構造とすることができる。コア成分が、ガラス転移温度が-30℃以下、好ましくは-40℃以下の(メタ)アクリル酸エステル系重合体及び/又はジエン系重合体であると、成形品の機械的強度及び弾性率が大きく向上するので好ましい。このようなコア/シェル型共重合体の熱可塑性樹脂粉末粒子を製造するには、まず乳化重合又は微細懸濁重合によりコア部(a)となるガラス転移温度が-30℃以下の重合体からなるゴム状のシードポリマーを調製する。ガラス転移温度が-30℃以下の重合体の例としては、(メタ)アクリル酸エステル系重合体又はジエン系重合体を挙げることができる。本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又

はメタクリル酸エステルを意味するものである。ガラス転移温度が-30℃以下のホモ重合体を与える(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、n-プロピルアクリレート(ホモ重合体のガラス転移温度-52℃)、n-ブチルアクリレート(同-54℃)、n-オクチルアクリレート(同-65℃)、2-エチルヘキシルアクリレート(同-85℃)、n-デシルメタクリレート(同-65℃)などが挙げられ、これらは1種を用いることができ、2種以上を組み合わせる用いることができる。特に、n-ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。また、ガラス転移温度が-30℃以下のホモ重合体を与えるジエン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物；1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン系化合物などが挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらの中で、特にブタジエン及びイソプレンが好適である。本発明においては、前記の(メタ)アクリル酸エステル系又はジエン系単量体に、所望によりエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの架橋性単量体を添加して、一層ゴム弾性を有するコア部を調製することも有効である。

【0013】次に、このようにして得られたガラス転移温度が-30℃以下の重合体をコア部(a)とし、ガラス転移温度が70℃以上の共重合体からなるシェル層(b)を形成させる。この際用いられるシェル層の原料成分としては、ホモ重合体がガラス転移温度70℃以上を与える単量体を主に用いることが望ましい。具体的には、例えば、イソプロピルメタクリレート(ホモ重合体のガラス転移温度81℃)、t-ブチルメタクリレート(同107℃)、シクロヘキシルメタクリレート(同76℃)、フェニルメタクリレート(同110℃)、メチルメタクリレート(同105℃)などの(メタ)アクリル酸エステル系単量体；スチレン(同100℃)、4-クロロスチレン(同110℃)、2-エチルスチレン(同103℃)などの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル(同125℃)、塩化ビニル(同80℃)などを挙げることができる。これらの単量体は、1種を用いることができ、2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、特にメチルメタクリレートが好適である。シェル層(b)のガラス転移温度は70℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。シェル層のガラス転移温度が70℃未満であると、コア/シェル型共重合体からなる熱可塑性樹脂粉末粒子を重合反応後に乾燥する際、凝集して塊になりやすい。また、コア部/シェル層の重量比は1/4~3/1、好ましくは1/3~2/1の範囲にあることが好ましい。コア部/シェル層の重量比が1/4未満であると、熱可塑性樹脂粉末のシートモ

ールディングコンパウンドにおける、増粘剤、低温・低圧成形における成形性向上剤、補強材などとしての機能が低下するおそれがある。コア部／シェル層の重量比が3／1を超えると、シートモールディングコンパウンドの粘度安定性が低下するおそれがある。本発明においては、架橋剤としての金属カチオンが、コア／シェル型共重合体のシェル層に側鎖として導入されたカルボキシル基とカルボキシル基との間にイオン架橋を形成させ、これによる三次元ポリマー構造によって、分散媒である不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体による室温での膨潤性を低下させ、それでいて加熱により不飽和ポリエステル樹脂及び液状重合性単量体が、コア／シェル型共重合体に浸透しつつ硬化するので、本来の性能を発揮することができる。

【0014】本発明においては、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、20～120重量部、好ましくは25～100重量部、さらに好ましくは30～90重量部の割合で配合する。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり20重量部未満であると、粘度が低く、シートモールディングコンパウンドの作製が困難となるおそれがある。熱可塑性樹脂粉末の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり120重量部を超えると、粘度が高くなりすぎてガラス繊維織物への含浸などが困難となるおそれがある。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドには、(E)成分として硬化用触媒を配合する。硬化用触媒は、加熱により分解してラジカルを発生し、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂と(B)成分の液状重合性単量体を架橋、重合して、組成物全体を硬化させる作用を有するものである。硬化用触媒は、シートモールディングコンパウンドと熱可塑性樹脂シートの積層、成形に使用する温度に応じて適宜選択することができる。積層のための加熱温度が40～100℃である場合は、60～80℃における半減期が2時間以下である触媒、例えば、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを使用し、あるいは、触媒と促進剤を併用して触媒の分解温度を下げて使用することが好ましい。このような、触媒と促進剤の組合せとしては、例えば、ケトンパーオキシドとコバルトの有機酸塩、アシルパーオキシドと芳香族3級アミン、ヒドロパーオキシドとバナジウム塩の組合せなどを挙げることができる。積層のための加熱温度が100～160℃である場合には、通常の高温硬化型の触媒を使用することが好ましい。このような高温硬化型触媒としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどを挙げることがで

きる。硬化用触媒は1種のみを用いることができ、2種以上を組み合わせることもできる。硬化用触媒の配合量は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5～7重量部であり、より好ましくは1～5重量部である。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり0.5重量部未満であると、成形時の硬化が不十分になるおそれがある。硬化用触媒の配合量が、不飽和ポリエステル樹脂100重量部当たり7重量部を超えると、シートモールディングコンパウンドの保存安定性が低下するおそれがある。

【0015】本発明に用いるシートモールディングコンパウンドにおいては、本発明の目的が損なわれない範囲で、従来シートモールディングコンパウンドに慣用されている各種添加剤、例えば、内部離型剤、低収縮化剤、着色剤、消泡剤、減粘剤などを、必要に応じて配合することができる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドには、通常内部離型剤を配合する。使用する内部離型剤には特に制限はなく、不飽和ポリエステル樹脂用として公知の内部離型剤、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸塩、アルキルリン酸エステル、ワックスなどを挙げることができる。これらの中で、ステアリン酸亜鉛は離型性が良好で、積層体のシートモールディングコンパウンド側の表面光沢に優れるので、特に好適に使用することができる。内部離型剤は、(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、0.5～5重量部を配合する。低収縮化剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの熱可塑性樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのゴム状重合体などを挙げることができる。これらの低収縮化剤の添加量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し、通常4～10重量部でその目的が達せられる。その点本発明における増粘剤としての熱可塑性樹脂粉末の使用では20～120重量部用いないと効果が現れないので、著しく量が相違する。また、前記の熱可塑性樹脂やゴム状重合体をスチレン、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどに溶解して液状のものとして用いてもよい。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドにおいては、熱可塑性樹脂粉末を増粘剤として用いるので、無機充填剤を配合することなくシートモールディングコンパウンドを形成することが可能であり、この結果、シートモールディングコンパウンドの成形時の流動性がよくなる。しかし、粘度の微調整のためや、コスト低減用増粘剤として本発明の効果を損なわない範囲で無機充填剤を添加してもよい。そのような場合に添加される無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ

ム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、カオリン、クレ一、セライト、アスベスト、パーライト、バライタ、シリカ、ケイ砂、ドロマイト石灰石、セッコウ、アルミニウム微粉、中空バルーン、アルミナ、ガラス粉、水酸化アルミニウム、寒水石、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、二酸化モリブデンなどを挙げることができる。これらの無機充填剤は、作業性や得られる成形品の強度、外観、経済性などを考慮して適宜選ばれるが、通常炭酸カルシウムや水酸化アルミニウムが用いられる。

【0016】本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンドと同様な方法で調製することができる。すなわち、増粘剤としてアルカリ土類金属の氧化物又は水酸化物の代わりに、熱可塑性樹脂粉末を用いる点が異なるのみで、従来と同様な設備を用い、同様な方法により調製することができる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドを従来法により調製するためには、あらかじめ(A)成分の不飽和ポリエステル樹脂を(B)成分の液状重合性単量体に溶解し、これに、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディスパーなどの公知の混合機を用いて、(D)成分の熱可塑性樹脂粉末及び(E)成分の硬化用触媒を添加し、十分に攪拌混合して均一な不飽和ポリエステル樹脂組成物とする。この不飽和ポリエステル樹脂組成物を、2枚の離型フィルム的一方又は双方にコーターにより0.3~3mmの一定の厚さに塗布し、一方の離型フィルムの上に塗付された不飽和ポリエステル樹脂組成物上に、(C)成分の切断した繊維強化材を散布したのち、他の離型フィルムを塗布面を内にして貼合わせ、圧延機により圧延し、繊維強化材に不飽和ポリエステル樹脂組成物を含浸して厚さ0.5~5mmのシートを得、両面を離型フィルムで被覆した状態で巻取りローラーにより巻き取る。

【0017】本発明においては、熱可塑性樹脂シートと上記のシートモールディングコンパウンドを積層し、加熱加圧成形する。熱可塑性樹脂シートのガラス転移温度は120℃以下であることが加熱加圧成形が容易であるので好ましい。このような熱可塑性樹脂シートを与える熱可塑性樹脂としては、例えば、汎用ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、メチルメタクリレートスチレン共重合体、ポリアクリロニトリル、アセチルセルロース、ブチルセルロース、プロピルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニリデン樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどを挙げることができる。これらの中で、ポリメチルメタクリレートは意匠性が高いので、特に好適に使用することができる。本発明においては、熱可塑性樹脂シートは、無延伸シートを使用することができ、一

軸延伸又は二軸延伸シートを使用することができる。本発明においては、熱可塑性樹脂シートとシートモールディングコンパウンド層の2層構造の積層体とすることができる。また、シートモールディングコンパウンドの両側に熱可塑性樹脂シートを積層した3層構造とし、両面に熱可塑性樹脂シートを有する不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体とすることができる。本発明において、熱可塑性樹脂シートの厚さには特に制限はないが、通常は厚さが0.1~1.0mmであることが好まし

く、0.5~5mmであることがより好ましい。熱可塑性樹脂シートの厚さが0.1mm未満であると、加熱加圧して成形する際に、シートモールディングコンパウンドの流動にともなって熱可塑性樹脂シートが変形を生じたり、破損したりするおそれがある。熱可塑性樹脂シートの厚さが1.0mmを超えると、型面からの伝熱を妨げるおそれがある。本発明においては、熱可塑性樹脂シートの表面又は全体をあらかじめ所望の色彩に着色し、あるいは、表面にあらかじめ所望の模様を施しておくことができる。熱可塑性樹脂シートは、製膜時に原料に顔料などを配合することにより、着色シートとすることができる。また、熱可塑性樹脂シートに必要なに応じて表面処理を施したのち印刷することにより、模様つきシートとすることができる。本発明において、熱可塑性樹脂シートの裏面、すなわちシートモールディングコンパウンドと接する面は、通常は特別な処理なくシートモールディングコンパウンドと良好に接着するが、必要に応じて、接着性を向上するために、コロナ放電処理やプライマー塗装などの前処理を施すことができる。本発明において、熱可塑性樹脂シートが不飽和ポリエステル樹脂組成物中の(B)成分である液状重合性単量体と親和性又は膨潤性を有する場合は、特に良好な接着性を得ることができる。

【0018】本発明において、熱可塑性樹脂シートのガラス転移温度が、シートモールディングコンパウンドの硬化剤の硬化温度、即ち積層成形時の加熱温度より高い場合は、あらかじめ熱可塑性樹脂シートの表面に必要な賦形状態としておき、シートモールディングコンパウンドと積層成形することにより、表面の賦形状態を維持したまま不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体とすることができる。本発明において、加熱加圧成形は十分低圧で行われるので、賦形された熱可塑性樹脂シートを使用した場合でも、積層成形により賦形が破壊されることはなく、形状保持性は十分な状態となる。本発明においては、熱可塑性樹脂シートのガラス転移温度が積層成形時の加熱温度より低い場合は、積層成形と同時に熱可塑性樹脂シートの表面を型面により賦形形成することができる。この場合、熱可塑性樹脂シートが接触する型面を、積層体が有すべき所望の形状に加工したものとす。例えば、型面を鏡面仕上げすることにより、優れた光沢面を有する不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂

積層体を得ることができる。また、型面を梨地面とすることにより、優雅な梨地調の表面を有する不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体を得ることができる。あるいは、型面を凹凸の波模様加工することにより、美しい波模様の表面を有する不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体を得ることができる。

【0019】本発明において、シートモールディングコンパウンドと熱可塑性樹脂シートを積層する方法には特に制限はなく、例えば、下型の型面に熱可塑性樹脂シートを置いてその上にシートモールディングコンパウンドを装入することができ、下型の型面にシートモールディングコンパウンドを装入してその上に熱可塑性樹脂シートを置くことができ、あるいは、型外であらかじめ熱可塑性樹脂シートとシートモールディングコンパウンドを重ねておき、その状態で型面の上に置くことができる。これらの方法の中で、下型の型面に熱可塑性樹脂シートを置き、さらに熱可塑性樹脂シートの上にシートモールディングコンパウンドを装入する方法が好ましい。本発明において、シートモールディングコンパウンドの装入方法には特に制限はなく、例えば、必要量のシートモールディングコンパウンドを好ましくは金型中央部に装入して成形圧力により流動させて型を充たすことができ、シート状のまま型面を覆うように装入することができ、あるいは、シート状のまま型面を覆うように装入した上にさらに一部のシートモールディングコンパウンドを好ましくは金型中央部に装入することができる。本発明において、加熱加圧成形は、成形温度 $40 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、成形圧力 $0.1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧) で行うことが好ましく、成形温度 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、成形圧力 $1 \sim 6 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ圧) で行うことがより好ましい。成形時間は、通常 $1 \sim 10$ 分間で積層成形が可能である。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、流動性が良好で、低温・低圧成形が可能なので、上記の温度・圧力範囲で流動、硬化し、かつ、熱硬化性樹脂シートと強固に接着する。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、従来のシートモールディングコンパウンド用の増粘剤として慣用されてきたアルカリ土類金属の酸化物などの代わりに、液状重合性単量体を吸収膨潤する熱可塑性樹脂粉末を、不飽和ポリエステル樹脂に配合する。熱可塑性樹脂粉末の選択により、不飽和ポリエステル樹脂組成物の増粘速度を調整することが可能であり、繊維強化材を添加する前の粘度を $4 \sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ に制御することが可能であり、さらに含浸後の増粘速度は、 100°C 以上で硬化する触媒を使用した場合には 50°C 程度に加温して熟成することにより、数時間程度で $1,000 \sim 5,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度とすることができる。

【0020】酸化マグネシウムは低温活性型硬化触媒の促進剤として作用するために、従来の酸化マグネシウムを増粘剤として使用するシートモールディングコンパ

ンドには低温活性型触媒を使用することができず、シートモールディングコンパウンドの低温成形の妨げとなっていた。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、酸化マグネシウムを使用していないため低温成形が可能となり、 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ での成形加工が容易で、このためにガラス転移温度が 120°C 以下の熱可塑性樹脂シートと積層して圧縮成形しても、熱可塑性樹脂シートに変形又は破損を生じるおそれがない。これらの結果、低温・低圧加工による成形型の材料の自由度が広がり、樹脂型でもシートモールディングコンパウンドと熱可塑性樹脂シートの積層成形が可能となる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドは、成形時の粘度の温度依存性が高いために、加熱加圧硬化時の流動性に特に優れており、室温で $5,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度を有するシートモールディングコンパウンドが、 80°C に加熱すると数 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下の粘度となり、複雑な型表面の再現も可能で、加熱脱気も低圧で行うことができ、気泡混入のない積層体を容易に得ることができる。本発明に用いるのシートモールディングコンパウンドは、低温・低圧成形が可能であるため、高価な設備や金型を使用することなく、美しい外観を有する積層体を得ることができる。本発明に用いるシートモールディングコンパウンドの硬度は、長時間保存してもあまり変わらず、低圧成形でも十分に型形状の再現が可能であり、また、低温分解型の硬化剤を使用した場合にも、室温でのシートモールディングコンパウンドの長期保存性は十分である。なお、低圧成形においても、ガラス繊維の混入量を減少させるなどの粘度調整を必要としない。

【0021】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

プロピレングリコール/ネオペンチルグリコール/イソフタル酸/フマル酸のモル比が $15/35/20/30$ である数平均分子量 $3,300$ のランダム共重合体からなる不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部を、スチレン 43 重量部に加えて均一に溶解し、平均単一粒径 $1.9 \mu\text{m}$ 、重量平均重合度 $30,000$ のポリメチルメタクリレート樹脂粉末 [日本ゼオン(株)、ゼオン F-320] 29 重量部、ステアリン酸亜鉛 [堺化学工業(株)、SZ-2000] 4 重量部、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート [日本油脂(株)、パーキュア O] 3 重量部及びビス-4- t -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート [化薬アクソ(株)、パーカドックス 16] 1.5 重量部を、室温で混合して不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。SMC マシンを用い、離型フィルムとしてのポリプロピレンフィルムに上記の不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 0.6 mm に塗布し、直径 $13 \mu\text{m}$ のガラス繊維ロービング [日東紡績

(株)] をカット長 1 インチに切断して散布し、さらに不飽和ポリエステル樹脂組成物を厚さ 0.6 mm に塗布したポリプロピレンフィルムで挟んだ。ガラス繊維ローピングの量は、不飽和ポリエステル樹脂組成物中の不飽和ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、43 重量部とした。2 枚のポリプロピレンフィルムの間のガラス繊維に不飽和ポリエステル樹脂組成物を圧延機により含浸し、巻き取って厚さ 1.2 mm のシートモールディングコンパウンドを得た。この不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドを、40℃で 24 時間養生した。白色顔料を配合した重量平均重合度が 22,000 のポリメチルメタクリレートペレットを 180℃、50 kg/cm² で 20 分間圧縮成形して、厚さ 3mm、縦 300mm、横 300mm の白色シートを得た。300mm×300mm の圧縮成形金型を 90℃に保ち、上記のポリメチルメタクリレートシートを下型面の上に置き、さらにその上に 300mm×300mm に切断した上記のシートモールディングコンパウンドを積層し、金型に 5kg/cm² の圧力をかけて 20 分間圧縮成形を行った。厚さ 4mm の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体が得られた。この不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体の面重量は、5.3kg/m² であった。この不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体より、長さ 100mm、高さ 4mm、幅 15mm の試験片を切り出して、JIS K 7055 の 3 点曲げ試験法にしたがって曲げ強度及び曲げ弾性率を測定したところ、1,670kg/cm² であり、曲げ弾性率は 1,200kg/mm² であった。また、長さ 80mm、厚さ 4mm、幅 10mm の試験片を切り出し、フラットワイズ衝撃試験片を作製して JIS K 7061 にしたがってシャルピー衝撃強度を測定したところ、81kg-cm/cm² であった。さらに、長さ 175mm、幅 25mm の試験片を切り出して、JIS K 6854 に準じてポリメチルメタクリレート樹脂層と不飽和ポリエステル樹脂層の層間剥離強度を測定したところ、約 500kg/25mm でポリメチルメタクリレート層が破壊した。

比較例 1

白色顔料を配合した重量平均重合度が 22,000 のポリメチルメタクリレートペレットを用いて実施例 1 と同様に圧縮成形して、厚さ 10mm、縦 300mm、横 300mm の白色シートを得た。このポリメチルメタクリレートシートの面重量は、12.1kg/m² であった。また、このポリメチルメタクリレート樹脂シートについて、曲げ強度、曲げ弾性率及びシャルピー衝撃強度を実施例 1 と同様に測定したところ、それぞれ 860kg/cm²、300kg/mm² 及び 2.6kg-cm/cm² であった。実施例

1 の本発明の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体は、比較例 1 のポリメチルメタクリレートシートに比して面重量が約 2 分の 1 であるにもかかわらず、曲げ強度、曲げ弾性率及びシャルピー衝撃強度が大きく、取り扱いが容易であり、また、白色シートとしての両者の外観には全く差が認められなかった。

実施例 2

プロピレングリコール/エチレングリコール/無水フタル酸/フマル酸のモル比が 30/20/30/20 である数平均分子量 2,100 のランダム共重合体からなる不飽和ポリエステル樹脂を用いた以外は、実施例 1 と同様にして不飽和ポリエステル樹脂シートモールディングコンパウンドを得、40℃で 24 時間養生した。白色顔料を配合した数平均分子量 81,000 のポリスチレンペレットを、205℃、50kg/cm² で 10 分間圧縮成形して、厚さ 3mm、縦 300mm、横 300mm の白色シートを得た。ポリメチルメタクリレートシートの代わりにポリスチレンシートを用い、シートモールディングコンパウンドを上記のものに替えた他は実施例 1 と同様にして不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体を得た。この不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体の面重量は 5.0kg/m²、曲げ強度は 1,120kg/cm²、曲げ弾性率 870kg/mm²、シャルピー衝撃強度 54kg-cm/cm² であった。また、層間剥離強度を測定したところ、約 350kg/25mm でポリスチレン層が破壊した。

比較例 2

白色顔料を配合した数平均分子量 81,000 のポリスチレンペレットを用いて実施例 2 と同様に圧縮成形して、厚さ 10mm、縦 300mm、横 300mm の白色シートを得た。このポリスチレンシートの面重量は 10.5kg/m²、曲げ強度 640kg/cm²、曲げ弾性率 350kg/mm²、シャルピー衝撃強度 3.0kg-cm/cm² であった。実施例 2 の本発明の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体は、比較例 2 のポリスチレンシートに比して、面重量が約 2 分の 1 であるにもかかわらず、曲げ強度、曲げ弾性率及びシャルピー衝撃強度がはるかに大きく、かつ外観上も綺麗であった。

【0022】

【発明の効果】本発明の不飽和ポリエステル樹脂-熱可塑性樹脂積層体は、熱可塑性樹脂シートに積層したシートモールディングコンパウンドの硬化と同時に積層成形が行われるので、意匠性が高く外観に優れ、厚みが薄く軽量化された高強度の大型成形品を、簡単な工程で得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 K 105:20

B 2 9 L 9:00